



TITLE:

アクリルアミドおよび関連化合物
の転位アニオン重合に関する研究(
Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

中山, 博之

CITATION:

中山, 博之. アクリルアミドおよび関連化合物の転位アニオン重合に関する研究. 京都大学, 1970, 工学博士

ISSUE DATE:

1970-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213324>

RIGHT:

氏 名	中 山 博 之
	なか やま ひろ ゆき
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 190 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 繊 維 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	アクリルアミドおよび関連化合物の転位アニオン重合に 関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 岡 村 誠 三 教 授 古 川 淳 二 教 授 小 田 良 平

論 文 内 容 の 要 旨

アクリルアミドなどの転位アニオン重合に関する従来の研究は何れも断片的なものが多く、各素反応の反応機構を系統的に研究した報告はほとんどなかった。すなわちカチオン重合においては水素移動の反応機構はかなり明らかにされているのに反して、アニオン重合におけるプロトン移動の反応機構については未だ推論の域をでていない状態である。なおこの際プロトン移動反応が分子内で起るかあるいは分子間で起るか、またこれらの反応の差異が、生成するポリマーの分子量にどのように影響するかなどは全く明らかにされていなかった。さらに最も根本的なことであるが、現在までの研究では反応条件として転位重合が支配的な場合が多く、そのためビニル重合の混在またはその共存を考慮して行なった研究は見あたらない。

本論文の研究ではまずアクリルアミド類の転位アニオン重合における重合条件と、ポリマーの化学構造つまりポリマー中の転位重合物の割合および生成ポリマーの分子量との関係を明らかにすることによって、転位アニオン重合の反応機構を解明することに目的を置いている。また P-ビニルベンズアミドの重合では、アクリルアミド類と比較して転位重合が起りにくいこと、ビニル酢酸アミドの重合ではメチレン基のプロトン移動反応を伴う転位重合が起ることが明らかにされている。転位カチオン重合における水素の移動反応は低温ほど起りやすいのに反し、転位アニオン重合では高温ほどプロトン移動反応が容易であることもわかった。第1編ではこの研究の目的と研究結果の概要が述べられている。

第2編においては 1) ポリマー中の転位重合物部分とビニル重合物部分との割合の定量的評価法, 2) ビニル重合または転位重合したモノマー単位のポリマー中における分布, 3) 得られたポリマーの構造およびポリマーの分子量と重合条件との関係, 4) プロトン移動反応の機構などが明らかにされている。

第1章では、a) ポリマー中に存在する第1アミドの化学分析, b) ポリマーの加水分解物中に存在する窒素の定量および c) ポリマーの第2アミドと全アミドとの IR スペクトルにおける吸光度比によって、アクリルアミドの転位アニオン重合で得られたポリマーの化学構造を定量的に評価できることなどが明らか

かとなった。また種々の割合の転位重合物部分を含むポリマーの軟化点測定およびポリマー構造についての分別の結果、両モノマー単位は一つのポリマー分子中に共重合体として含まれていることが明瞭になった。

第2章では、第1章で明らかにしたポリマー構造の定量方法を用いて、金属アルコキシドを触媒に用いた場合の重合条件によるポリマー中の転位重合物の割合の変化を調べた。ここでポリマー構造に作用する因子は、重合率、モノマー濃度、触媒濃度、重合温度および溶媒の種類であることがわかった。触媒の金属の差異もポリマー構造に影響することを明らかにした。

第3章では、金属アルキルおよびグリニャール試薬を触媒に用いた場合の重合条件によるポリマー構造の変化を調べ、転位アニオン重合における触媒の作用を検討した。

第4章では分子内あるいは分子間プロトン移動反応の起りやすさが重合条件によってどのように影響されるかを検討した。トリエン中では2量体はほとんど生成せず、ピリジン中では多量の2量体が生成し、それが重合時間とともに減少することが見出された。それゆえにトルエン中では分子内プロトン移動反応を伴う連鎖重合反応が支配的であるが、ピリジン中では分子間プロトン移動反応を伴う重付加的反応が支配的であると推論された。

第3編においてはアクリルアミドの関連化合物、すなわち i) メタクリルアミド ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}_2$) ii) P-ビニルベンズアミド ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}_2$) iii) ビニル酢酸アミド ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CONH}_2$) について、転位アニオン重合の可能性とその挙動が研究された。

第5章ではメタクリルアミドの転位アニオン重合の挙動をアクリルアミドの場合と比較した。その結果 a) モノマーの反応性が小さいこと、b) 分子間プロトン移動反応が起りやすいこと、c) 重合中に側鎖のアミド基の分解反応が起りやすいことが明らかとなり、 α -メチル基の分極効果により説明された。

第6章では、オレフィン2重結合とアミド基とが隣接せず、アルキル基を介して結合している化合物の例としてP-ビニルベンズアミドを合成し、転位アニオン重合の可能性が検討された。P-ビニルベンズアミドが転位重合しやすい条件は、アクリルアミドにおける分子間プロトン移動反応が起りやすい条件と一致している事がわかった。

第7章ではビニル酢酸アミドのn-ブチルリチウムおよびナトリウム tert-ブトキシドによる重合がクロトンアミドの転位アニオン重合と比較された。ビニル酢酸アミドから得られたポリマーのNMRスペクトル、IRスペクトル、およびポリマーの加水分解物の分析の結果 $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CHCH}_2\text{CONH}- \end{array} \right)_n$ の構造のポリマーが得られることが見出された。このようにビニル酢酸アミドの転位アニオン重合においては、アミド基のプロトン移動のみではなく、2重結合の移動も伴って重合することが明らかにされた。

さらに、2重結合の移動を伴う重合反応を確かめるため電子吸引性の大きい置換基を有するビニルアセトニトリルの重合を検討したところ、 $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}-\text{CH}- \\ | \\ \text{CN} \end{array} \right)_n$ 式に示されるように活性メチレン基のプロトン移動を伴う重合が認められた。

第4編においては、メタクリル酸エステルのn-ブチルリチウムによる重合について重合度を規制する因子を速度論的に検討し、アクリルアミドの転位アニオン重合の場合と比較された。第8章ではn-ブチ

ルリチウムによるメタクリル酸メチルの重合において、ポリマーの重合度を規制する因子が検討された。

第9章では第8章で求めた関係式を用いて、 η -ブチルリチウムによるメタクリル酸メチルおよびメタクリル酸 η -ブチルの重合における種々の重合条件でのモノマー移動反応の速度定数比を求めた。アクリル酸エステルのアニオン重合における移動および停止反応は、側鎖のエステル基と生長イオンとの反応によるものであることが推論された。

本論文では要するにアクリルアミドとその関連化合物の転位アニオン重合における重合条件とポリマー構造および分子量との関係を系統的に検討し、プロトン移動反応の機構を明らかにしている。さらに2重結合の移動を伴う新しい型の転位アニオン重合についても研究された。

論文審査の結果の要旨

本論文「アクリルアミドおよび関連化合物の転位アニオン重合に関する研究」において、研究の結果、ほぼ明らかにすることのできた事項はおよそ次の如く総括することができる。

まず、最初にアクリルアミドの転位アニオン重合によって生成するポリマーの化学構造、すなわちポリマー中の転位重合によって生成する部分とビニル重合によるものとの割合の評価法および重合条件によるポリマーの化学構造の変化について研究し、生長反応における転位重合のためのプロトン移動反応の機構を明らかにすることができた。

すなわちポリマー中のビニル重合物部分にのみ存在する第1アミドの定量、およびポリマー加水分解物中の転位重合物部分にのみ存在する窒素の定量から、ポリマー中の転位重合物部分の割合が求められた。両者の方法によって得られた値は一致し、これらの方法によってポリマー構造を定量的に評価できることが明らかとなった。またポリマーのIRスペクトルについて転位重合物部分にのみ存在する第2アミドの全アミドに対する吸光度比と、上述の化学分析で求められた値との間に相関関係があり、IRスペクトロメトリーのみによってもポリマー構造を定量できることが見出された。また軟化点の測定および溶媒による分別を行ない、転位重合物部分とビニル重合物部分とが同一ポリマー分子中に含まれ、両者が共重合していることが推定せられた。

次にナトリウム *sec*-ブトキシドを触媒に用いた場合、高温で触媒濃度を高くし、その上にモノマー濃度を低くすると転位重合物部分の割合の多いポリマーが得られることが明らかとなった。

さらに転位アニオン重合の反応機構、すなわち生長中のプロトン移動の反応が分子内で起るか分子間で起るかの問題について詳しく検討した。触媒には均一系触媒である η -ブチルリチウムおよび臭化フェニルマグネシウム、溶媒には極性の差の大きいトルエンとピリジンを用いて重合を行なった。この場合の2量体の生成の有無から、トルエン中では分子内プロトン移動反応を伴う連鎖重合反応が、またピリジン中では分子間プロトン移動反応を伴う重付加反応が支配的であるものと推論された。

また、分子内プロトン移動反応は触媒あるいは対イオンと側鎖アミド基との間の錯体生成の能力が大きいほど起りやすいことも明らかとなった。

次にメタクリルアミド、*P*-ビニルベンズアミドおよびビニル酢酸アミドについて、転位アニオン重合の挙動が調べられ次の事がほぼ明らかになった。

すなわちメタクリルアミドの転位アニオン重合では α -メチル基の効果によって、アミドアニオンとオレフィン2重結合との反応性が低下すること、および分子内プロトン移動反応よりも分子間プロトン移動反応の方が起りやすく成っていることが明らかとなった。

次にP-ビニルベンズアミドでも適当な触媒と溶媒を用いて重合させると転位重合物の得られることが見出された。この場合にビニル基とアミド基との間にフェニレン基が存在することを考慮するとプロトン移動反応は分子間で起るものと推論することができる。

さらにビニル酢酸アミドのアニオン重合においては、アミド基のプロトン移動反応のみではなく、2重結合の移動を伴う転位重合が進行してクロトンアミドからのポリマーと同一構造のポリマーの生成することが見出された。

最後にメタクリル酸エステルのアニオン重合において、重合度を規制する因子を速度論的に研究している。すなわちn-ブチルリチウムによるメタクリル酸エステルの重合において、ポリマーの重合度を規制する因子を調べ、例えば低触媒濃度高、モノマー濃度において低温で重合すると、重合度の大きいポリマーの得られる事を明らかにした。さらにアクリルアミドの転位アニオン重合の場合を調べ、この場合には触媒濃度が大きく、重合温度が高いほど生成ポリマーの分子量は大であった。このように転位アニオン重合での生成ポリマーの分子量におよぼす重合条件の影響は、メタクリル酸メチルなどの通常のアニオン重合と全く逆である事を明らかにしている。

以上述べたように本論文においてはアクリルアミドおよびその関連化合物の転位アニオン重合の生成反応におけるプロトン移動反応の機構を明らかにし、さらにP-ビニルベンズアミドおよびビニル酢酸アミドが転位重合することを見出している。このことは今後さらに多数のモノマーの転位アニオン重合の可能性を予想せしめるものである。従ってこの研究は、ポリマーの一つの新しい合成法としても学術上ならびに工業上有意義なものであり広く貢献するところが少なくない。

よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。